



PA/2001/46430

**DE PATENTE NO. 201072**

<b>Titular(es):</b>	PPG INDUSTRIES OHIO, INC.		
<b>Domicilio(s):</b>	3800 West 143 rd. Street, 44111, Cleveland, Ohio, E.U.A.		
<b>Denominación:</b>	TRATAMIENTO SUPERFICIAL REPELENTE DEL AGUA PARA PLÁSTICOS Y SUSTRATOS PLÁSTICOS RECUBIERTOS.		
<b>Clasificación:</b>	Int.CI.6: C09D5/14		
<b>Inventor(es):</b>	HELMUT FRANZ; GEORGE G. GOODWIN; GARY J. MARIETTI		
<b>SOLICITUD</b>			
<b>Número:</b>	<b>Fecha de presentación:</b>	<b>Hora:</b>	
PA/a/1995/005368	15 de diciembre de 1995	15:48	
<b>PRIORIDAD</b>			
<b>País:</b>	<b>Fecha:</b>	<b>Número:</b>	
US	27 de diciembre de 1994	08/363.804	
<b>ESTA PATENTE CONCEDE A SU TITULAR EL DERECHO EXCLUSIVO DE EXPLOTACIÓN DEL INVENTO RECLAMADO EN EL CAPÍTULO REIVINDICATORIO Y TIENE UNA VIGENCIA DE VEINTE AÑOS IMPROPRORROGABLES CONTADOS A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD.</b>			

Fecha de expedición: 14 de marzo de 2001

**LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES**

**DRA. DEBORAH LAZARD SALTIEL.**



PA/2001/46430

**TRATAMIENTO SUPERFICIAL REPELENTE DEL AGUA PARA PLÁSTICOS Y**  
**SUSTRATOS PLÁSTICOS RECUBIERTOS**  
**REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA**

5        Esta solicitud es una continuación en parte de la  
Solicitud U.S. No. de Serie 07/220.353 presentada el 30 de  
Marzo de 1994, que es una continuación en parte de la  
Solicitud U.S. No. de Serie 07/589.235 presentada el 28 de  
Septiembre de 1990, ahora Patente U.S. No. 5.308.705 que es  
10 una continuación en parte de la Solicitud No. 07/503.587  
presentada el 3 de Abril de 1990, que ahora es la Patente  
No. 4.983.459.

**ANTECEDENTES**

15

La presente invención se refiere por lo general a la  
técnica del tratamiento superficial y, más particularmente,  
a la técnica de producción de una superficie repelente del  
agua duradera sobre diversos plásticos y sustratos  
20 plásticos recubiertos.

**LA TÉCNICA ANTERIOR**

La Solicitud de Patente Europea No. 92107814.3  
25 (Publicación Número 0 513 690 A2) de Yoneda y col. describe  
un sustrato tratado superficialmente que tiene al menos dos  
capas superficiales tratadas donde la primera capa más  
exterior se obtiene mediante tratamiento con un compuesto  
que forma una superficie que tiene un ángulo de contacto de  
30 al menos 70° contra el agua y la segunda capa de abajo se  
obtiene mediante tratamiento con al menos un compuesto  
silano reactivo seleccionado entre compuestos de isocianato

silano y compuestos de silano hidrolizables.

Las Patentes U.S. Nos. 4.983.459 y 4.997.684 de Franz y col. describe un artículo y un método respectivamente para proporcionar una superficie no humectante duradera  
5 sobre vidrio mediante tratamiento con un perfluoralquilalquil silano y un telómero de olefina fluorada.

En la Patente U.S. 5.308.705, Franz y col. describen la provisión de propiedades superficiales no humectantes a  
10 sustratos distintos del vidrio por tratamiento con perfluoralquilalquil silano y un telómero de olefina fluorada.

En la Patente U.S. No. 5.328.769, Goodwin describe un sustrato de vidrio cuya superficie se trata con primero una  
15 capa imprimadora de sílice y segundo un perfluoralquilalquil silano.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

20 La presente invención proporciona un plástico o una superficie de sustrato plástico recubierta con una alta repelencia al agua y elevada lubricidad. La repelencia a la suciedad y al agua duradera de una superficie de sustrato se proporcionan mediante la aplicación a la superficie del  
25 sustrato de una capa de imprimación de sílice seguida por un compuesto de perfluoralquilalquilsilano.

#### DESCRIPCION DEL DIBUJO

30 La Figura 1 ilustra la mejora en la durabilidad del tratamiento superficial con un perfluoralquilalquilsilano no humectante empleando un imprimador sobre plástico de

acuerdo con la presente invención. La figura muestra el ángulo de contacto como una función de la exposición a la Cámara de Condensación de Cleveland para superficies acrílicas sin tratar (A), tratadas pero sin imprimir (B) e 5 imprimadas y tratadas (C).

#### DESCRIPCIÓN DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

Se consigue durabilidad mejorada de la repelencia a la 10 suciedad y la lluvia proporcionada por un tratamiento superficial con un perfluoralquilalquilsilano de plástico y superficies de sustrato plástico recubierto empleando una capa imprimadora de sílice. De acuerdo con la presente invención, la capa imprimadora de sílice se deposita 15 preferiblemente mediante bombardeo de magnetron, o se aplica mediante una reacción de condensación sol-gel, esto es, a partir de silicatos de alquilo o compuestos conteniendo silicio hidrolizables tales como tetraacetoxisilano o clorosilanos, preferiblemente 20 tetraclorosilano, hexaclorodisiloxano o mezclas parcialmente hidrolizadas y condensadas de los mismos.

Se aplica un perfluoralquilalquilsilano a la superficie sílice-imprimada de un plástico o sustrato plástico recubierto para producir el artículo de la 25 presente invención. La composición de perfluoralquilalquilsilano se emplea preferiblemente como una solución, preferiblemente en un disolvente fluorado. La solución de la presente invención se aplica a una superficie de sustrato mediante cualquier técnica 30 convencional tal como inmersión, flujo, frotado o pulverizado. El disolvente se evapora y la composición forma una superficie duradera, no humectante, lubricante.

Los perfluoralquilalquilsilanos preferidos tienen la fórmula general  $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$ , donde R es un radical perfluoralquilalquilo; m es típicamente uno, n es típicamente cero o uno y m+n es menos de 4; R' es un vinilo o un radical alquilo, preferiblemente metilo, etilo, vinilo o propilo; y X es preferiblemente un radical tal como halógeno, acilo y/o alcoxi. Los restos perfluoralquilo preferidos en los radicales perfluoralquilalquilo oscilan entre  $CF_3$  y  $C_{30}F_{61}$ , preferiblemente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$  y más preferiblemente  $C_8F_{17}$  a  $C_{12}F_{25}$ ; el resto alquilo es preferiblemente etilo. R' es preferiblemente metilo. Los radicales preferidos para X incluyen radicales cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi. Los perfluoralquiletilsilanos preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen perfluoralquiletiltriclorosilano, perfluoralquiletiltrimetoxisilano, perfluoralquiletiltriacetoxisilano, perfluoralquiletildicloro(metil)silano y perfluoralquiletildietoxi(metil)silano.

Estos perfluoralquiletilsilanos parecen reaccionar con los sitios de unión en la superficie del sustrato plástico sílice imprimado sobre una base molecular. La fuerte unión superficial de los perfluoralquiletilsilanos produce una superficie de sustrato duradera que muestra un alto ángulo de contacto con una caída de agua, indicando alta repelencia al agua. El perfluoralquilalquilsilano puede combinarse con una olefina fluorada. El telómero de olefina fluorada, que no hace su propio enlace a la superficie del sustrato, proporciona la hidrólisis retardada de la especie Si-X para producir una superficie duradera vía reactividad mejorada con la superficie del plástico. Los telómeros de olefina preferidos tienen la fórmula general  $C_m F_{2m+1} CH=CH_2$

donde  $m$  puede oscilar entre 1 y 30. Los telómeros de olefina más preferidos son una mezcla de compuestos de la fórmula anterior donde  $m$  oscila entre 1 y 16, preferiblemente 8 y 12.

- 5 El perfluoralquilalquilsilano y las olefinas fluoradas opcionales se aplican preferiblemente en solución. Los disolventes adecuados incluyen isopropanol, etanol, hexano, heptano, espíritu mineral, acetona, tolueno y nafta. Los disolventes preferidos son disolventes hidrocarbonados
- 10 halogenados tales como triclorotrifluoretano y cloruro de metileno y compuestos orgánicos perfluorados tales como perfluorcarbonos. Se prefieren concentraciones de aproximadamente 0,005 a 50, preferiblemente aproximadamente 0,05 a 5, por ciento de silano. Preferiblemente, el
- 15 disolvente se evapora simplemente por secado en aire a temperatura ambiente. Los silanos también pueden estar entrecruzados para formar un recubrimiento más duradero. Preferiblemente, el curado se lleva a cabo calentando la superficie tratada con el silano. Típicamente, se prefieren
- 20 temperaturas de curado de al menos 150°F (aproximadamente 66°C), particularmente por encima de 200°F (aproximadamente 93°C). Es adecuado un ciclo de curado de aproximadamente 200°F (aproximadamente 93°C) durante aproximadamente 30 minutos. Pueden ser más eficaces temperaturas más altas y
- 25 tiempos de calentamiento más cortos, limitados a temperaturas que no degraden el sustrato. La temperatura máxima preferida para un sustrato de policarbonato puede ser aproximadamente 160°C. Una temperatura máxima preferida para acrílico puede ser aproximadamente 100°C. Los
- 30 sustratos acrílicos dilatados se calientan más preferiblemente solamente a aproximadamente 80°C.

Los ángulos de contacto indicados aquí se miden por el

método de gota sesil utilizando un indicador de burbuja captadora modificado fabricado por Lord Manufacturing, Inc. equipado con ópticas Gaertner Scientific Goniometer. La superficie a medir se coloca en una posición horizontal, cara arriba, delante de una fuente de luz. Se coloca una gota de agua encima de la superficie delante de la fuente de luz de modo que pueda verse el perfil de la gota sesil y se mide el ángulo de contacto a través del telescopio goniométrico equipado con una graduación protractora circular.

El empleo de una capa imprimadora de sílice relativamente gruesa (aproximadamente 1000 Angstroms), una capa imprimadora de sílice de bombardeo de magnetrón de grosor intermedio (aproximadamente 200 Angstroms), o una capa imprimadora de sílice más delgada (aproximadamente 100 Angstroms) aplicada por sol-gel sobre la superficie de sustratos de plástico tales como acrílico y poliuretano y plásticos recubiertos tales como policarbonato recubierto de acrilato o uretano aumenta la resistencia del tratamiento superficial de silano en ensayos de desintegración atmosférica acelerados.

Otros materiales diversos adecuados para la preparación de películas de sílice incluyen tetrahaluros de silicio (o haluros de silicio parcialmente hidrolizados/condensados, preferiblemente cloruros), tetracarboxilatos de silicio (preferiblemente acetato) y otros silanos o polisiloxanos que se hidrolizarán con el agua atmosférica o fisiabsorbida para producir un recubrimiento de sílice sobre un plástico o una superficie plástica recubierta. También son adecuadas las fuentes de sílice que no se hidrolizan rápidamente, si puede prepararse una fina película de sílice (u otros óxidos

inorgánicos). Ejemplos incluyen silicatos de tetraalquilamonio, silicatos de sodio y silicatos coloidales. También son útiles variaciones que incluyen otras sales de óxido metálico o coloides.

5 Se entenderá que el empleo de un imprimador de óxido mixto es una variación de la composición de imprimación. Materiales adecuados para la mezcla incluyen haluros, alcóxidos y carboxilatos de alúmina, titanio, zirconio y sodio. El material se elige de modo que se hidrolice con la  
10 humedad y se condense para producir un recubrimiento de óxido.

Los imprimadores de tetraclorosilano o clorosiloxano son también preferidos ya que el método de aplicación requiere métodos simples y este imprimador puede aplicarse  
15 a cualquier plástico o plástico recubierto. Los disolventes adecuados para el imprimador incluyen disolventes anhidros tales como perfluorcarbonos, 1,1,2-triclorotrifluoretano, tricloroetano, cloruro de metileno, hidrocarburos y otros disolventes sin un hidrógeno activo. Son más preferidos los  
20 perfluorcarbonos y los hidrocarburos debido a sus consideraciones ambientales y de sequedad inherentes. Las concentraciones pueden variar entre aproximadamente 0,01 y  
100 por ciento en peso dependiendo del material y el método de aplicación con un intervalo de concentración más  
25 preferido de 0,1 a 3 por ciento en peso.

La presente invención se entenderá adicionalmente a partir de las descripciones de los ejemplos específicos que siguen.

#### EJEMPLO I

30 Se limpió una lámina de acrílico moldeado de 3 por 4 pulgadas (7,6 por 10,2 centímetros) con hexano y después metanol. Se aplicó una solución de imprimación



comprendiendo 0,8 por ciento en peso de tetraclorosilano en disolvente fluorcarbonado Fluorinert® FC-77 (producto de 3M). La solución se dejó secar a temperatura ambiente. La superficie acrílica imprimada se puso después en contacto  
5 con una solución de 2,5 por ciento en peso de cada uno de perfluoralquilarquiltriclorosilano y perfluoralquiletileno en el disolvente Fluorcarbonado FC-77. El resto de perfluoralquilo comprende principalmente grupos perfluoralquilo  $C_6$  a  $C_{18}$ , y el resto alquilo era etilo. Al  
10 cabo de 2 minutos a temperatura ambiente, la solución en exceso se lavó fuera de la superficie utilizando el disolvente FC-77. El ángulo de contacto fue de 113 a 115°.

#### EJEMPLO II

Tres sustratos acrílicos diferentes procedentes de  
15 diferentes fuentes, Lucite L (DuPont), Plex MC (Rohm and Haas) y Acrylite FF (Cyro Industries), se trataron como sigue. Se trató respectivamente un juego de cada con el perfluoralquilarquilsilano del ejemplo anterior (sin imprimir), y con el imprimador y el  
20 perfluoralquilarquilsilano del ejemplo anterior. Los ángulos de contacto para todas las muestras estuvieron en el intervalo de 117 a 123° inicialmente.

Algunas de estas muestras acrílicas tratadas se expusieron a la Cámara de Condensación de Cleveland (CCC),  
25 condensando constantemente el vapor de agua a 140°F (60°C). Periódicamente, se comprobaron los cupones en cuanto a humectabilidad como se midió por el ángulo de contacto de una gota sesil de agua. Estos resultados se proporcionan en la siguiente tabla.

TABLA

CCC (horas)	Ángulo de contacto (°)					
	Lucite L		Plex MC		Acrilato FF	
	Sin	Imprimado	Sin	Imprimado	Sin	Imprimado
	imprimir		imprimir		imprimir	
0	117	123	119	121	119	123
115	85	100	80	99	84	113
328	73	98	74	96	81	108
609	83	96	75	91	79	108
1015	72	94	72	87	75	101
1299	73	94	74	87	75	100
1676	69	89	69	84	72	93
2252	70	90	69	85	70	91

EJEMPLO III

Se prepararon una solución imprimadora y una solución de perfluoralquilarquilsilano como en el Ejemplo I. Se trataron sustratos acrílicos de Lucite L con una solución de perfluoralquilarquilsilano con y sin solución de imprimación.

Estas muestras acrílicas tratadas se expusieron en una Cámara de Condensación de Cleveland y un aparato QUVB-313. Los resultados se proporcionan en la siguiente tabla.

Alguna de estas muestras acrílicas tratadas se expusieron en un QUV-Ensayo, QUVB-313, que es un ensayo cíclico de luz y humedad utilizando lámparas UVB-313, 15 ciclos de 8 horas de luz UV a una temperatura de panel negro de 65°C seguido por 4 horas de ciclo de humedad en oscuridad a 50°C. Periódicamente, los cupones se comprobaron en cuanto a humectabilidad como se midió por el ángulo de contacto de una gota sesil de agua. Estos 20 resultados se proporcionan en la siguiente tabla.

**TABLA**

<u>CCC</u> (horas)	<u>Ángulo de contacto (°)</u>		<u>QUVB</u> (horas)	<u>Ángulo de contacto (°)</u>	
	Sin imprimir	Imprimado		Sin imprimir	Imprimado
0	117	121	0	113	118
122	95	116	144	65	118
219	94	107	310		113
454	81	98	566		114
712	68	93	1255		85
930	71	91			
1219	70	87			

**EJEMPLO IV**

Muestras de polímero de uretano-éster preparadas a partir de la reacción de diisocianato y un producto de reacción poliol de trimetilolpropano y caprolactona se trataron con la solución de perfluoralquilalquilo del Ejemplo I, con y sin la solución de imprimación del Ejemplo I. Las superficies de poliuretano sin tratar, tratadas con 10 perfluoralquilalquilsilano y las tratadas con perfluoralquilalquilsilano e imprimador de silano se evaluaron midiendo el ángulo de contacto de una gota sesil de agua. La superficie de poliuretano sin tratar tuvo un ángulo de contacto de 84°, la superficie tratada con 15 perfluoralquilalquilsilano tuvo un ángulo de contacto inicial de 114° y la superficie de poliuretano tratada con, ambos, imprimador y perfluoralquilalquilsilano tuvo un ángulo de contacto de 125°.

Los ejemplos anteriores se ofrecen para ilustrar la 20 presente invención. Pueden aplicarse diversos silanos hidrolizables, perfluoralquilalquilsilanos, disolventes y concentraciones mediante cualquier técnica convencional, y

opcionalmente curarse a temperaturas adecuadas durante tiempos adecuados para proporcionar superficies no humectantes duraderas a cualquiera de una diversidad de plásticos y sustratos plásticos recubiertos tales como 5 acrílicos, uretano, policarbonato y otros polímeros. Los sustratos tratados de la presente invención son especialmente adecuados en piezas de automóviles y aeronaves, así como en componentes de construcción.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende un sustrato plástico del cual al menos una porción de su superficie está tratada  
5 con:

a. Una capa de imprimación de sílice; y

b. Un perfluoroalquilalquilsilano.

10

2. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho perfluoroalquilalquilsilano está seleccionado entre compuestos que tienen la fórmula general  $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$ , donde R es un radical perfluoroalquilalquilo, R' es un vinilo o un  
15 radical alquilo, m es uno, n es cero o uno, m+n es menos de 4, y X es un radical seleccionado del grupo formado por radicales halógeno, alcoxi y acilo.

3. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde  
20 dicho resto perfluoralquilo está seleccionado del grupo formado por  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ .

4. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde R' está seleccionado del grupo formado por metilo, etilo,  
25 vinilo y propilo.

5. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde X está seleccionado del grupo formado por cloro, yodo, bromo, metoxi, etoxi y acetoxi.

6. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho sustrato es acrílico y dicho perfluoralquialquilsilano está seleccionado del grupo  
5 formado por perfluororalquiletiltriclorosólano, perfluoralquiletiltriacetoxisilano, perfluoralquiletiltrimetoxisilano, perfluoroalquiletildicloro(etil)silano y perfluoralquiletildietoxi(metil)silano.

10 7. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 6, donde dicho perfluoroalquilsilano se combina con una olefina fluorada.

8. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 7, donde  
15 dicha olefina fluorada es un telómero seleccionado del grupo formado por  $C_mF_{2m+1}CH=CH_2$ , donde m es de 6 a 18.

9. Un método de producción de una superficie no humectante sobre un sustrato plástico que comprende las  
20 etapas de:

a. Depositar una capa de imprimación de sílice y  
b. Poner en contacto la capa de imprimación de sílice con  
25 una composición que comprende un perfluoralquilsilano.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, donde dicho perfluoralquialquilsilano está seleccionado entre compuestos que tienen la fórmula general  $R_mR'_nSiX_{2-n-m}$ , donde

R es un radical perfluoralquilalquilo, R' es un vinilo o un radical alquilo, m es uno, n es cero o uno, m+n es menos de 4, y X es un radical seleccionado del grupo formado por radicales halógeno, alcoxi y acetoxi.

5

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde dicho resto perfluoralquilo del radical perfluoralquilalquilo está seleccionado del grupo formado por  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ .

10

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, donde dicha composición comprende adicionalmente una olefina fluorada.

**RESUMEN DE LA DESCRIPCIÓN**

[ Se describe un artículo que tiene una superficie no  
5 humectante duradera en el que una superficie de sustrato  
plástico se trata primero mediante deposición de una capa  
de imprimación de sílice. Después, la superficie del  
sustrato plástico que lleva la capa de imprimación de  
sílice se trata con una composición que comprende un  
10 perfluoralquilalquilsilano y, opcionalmente, un telómero de  
olefina fluorada. El perfluoralquilalquilsilano proporciona  
la propiedad de superficie no humectante, mientras que la  
capa de imprimación de sílice proporciona durabilidad a la  
propiedad de superficie no humectante. También se describe  
15 un método para producir una superficie no humectante  
duradera sobre una superficie plástica, que comprende  
depositar una capa de imprimación de sílice sobre una  
superficie del sustrato plástico y, después, poner en  
contacto la capa de imprimación de sílice con una  
20 composición de perfluoralquilalquilsilano. La capa de  
imprimación de sílice se deposita preferiblemente aplicando  
a la superficie del sustrato plástico una solución de un  
compuesto hidrolizable conteniendo silicio, tal como  
tetraclorosilano, que se hidroliza y condensa para formar  
25 una película conteniendo sílice. ]



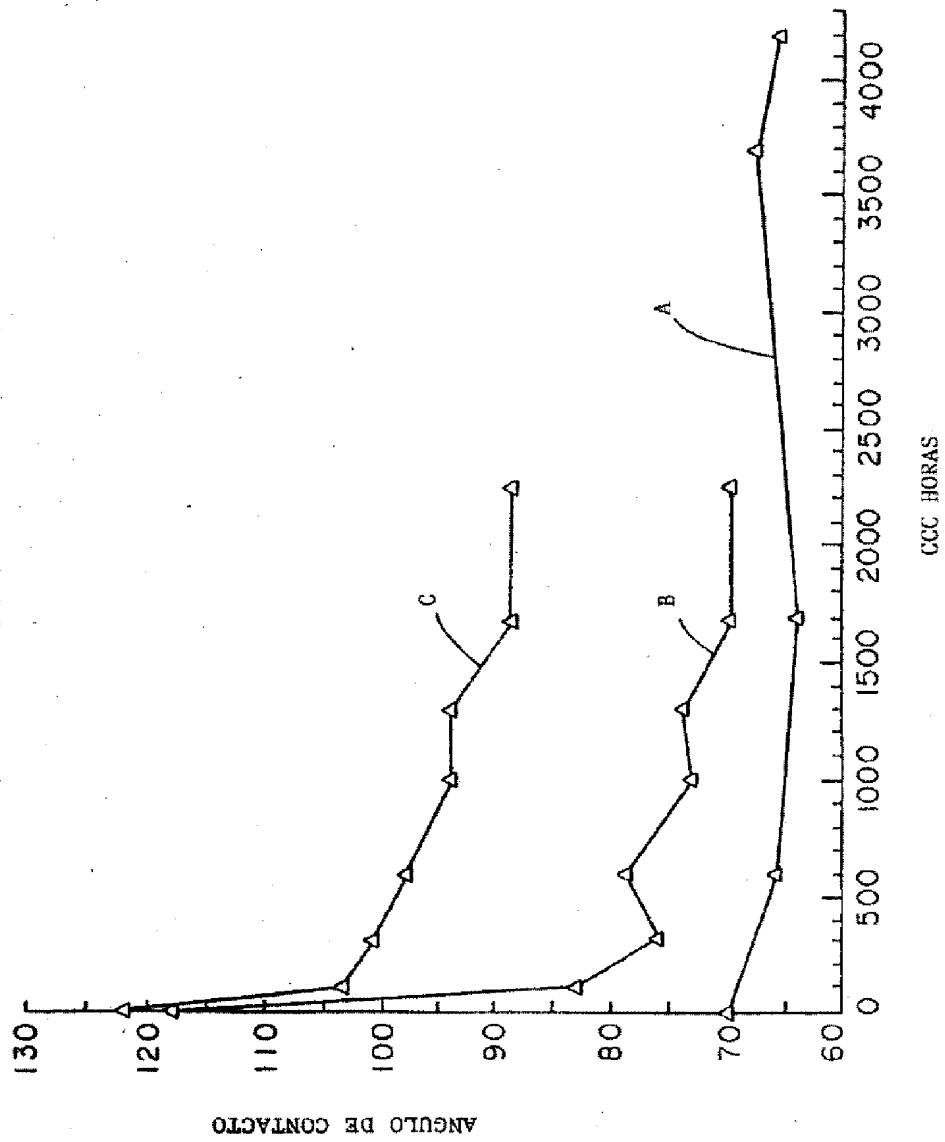


FIG. 1